



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 26 53 448 C 2

51 Int. Cl. 5:
A 01 N 37/02

21 Aktenzeichen: P 26 53 448.5-41
22 Anmeldetag: 25. 11. 76
43 Offenlegungstag: 7. 7. 77
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 24. 6. 93

DE 26 53 448 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität: 32 33 31

27.11.75 GB 38357-75 27.11.75 GB 48779-75

73 Patentinhaber:

BP Chemicals Ltd., London, GB

74 Vertreter:

Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,
D., Dr.phil., Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt

72 Erfinder:

Huitson, John Jackson, Banstead, Surrey, GB

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 6 55 185

DE-PS 3 21 134

DE-B.: GMELIN: Handbuch der anorganischen
Chemie, 8. Aufl., 4. Ergänzungsband, Natrium,
System Nr. 21, Weinheim, 1967, Verlag Chemie,
S.1412;

DE-B.: GMELIN: Handbuch der anorganischen
Chemie, Calcium, T. B, Lieferung 3, System Nr. 28,
Weinheim 1961, Verlag Chemie, S.982;

DE-B.: GMELIN: Handbuch der anorganischen
Chemie, 8. Aufl., 1961, Kupfer, T. B(3), S.673-674;

BEILSTEIN: Handbuch der org. Chemie, 4. Erg.
Werk, 2. Bd., 1. T., 1975, S.15;

Journal of the American Chem. Society 85, 1963,
S.157-159;

54 Wässrige Formiat-Lösungen zur Konservierung von Substraten

DE 26 53 448 C 2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung bestimmter wäßriger Formiat-Lösungen zur Konservierung von Substraten gegen mikrobielle Zersetzung.

Bisher wurden gesättigte und ungesättigte aliphatische Carbonsäuren nur sparsam in Industrie und Landwirtschaft verwendet. Der unangenehme Geruch der freien Säuren stört bei der Handhabung und ihre korrodierende Natur hat ihre Verwendung ernstlich begrenzt. In der Vergangenheit ist vorgeschlagen worden, diese Nachteile durch Verwendung der Säuren in Form ihrer neutralen Salze oder Ester zu überwinden; die Verwendung der Ester oder neutralen Salze hat sich jedoch als unbefriedigend erwiesen, weil die Säuren bei der Veresterung oder Neutralisation einen erheblichen Teil ihrer Aktivität verlieren.

Aus Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (1967), 8. Auflage, 4. Ergänzungsband Natrium, System-Nr. 21, Seite 1412, sind gesättigte Lösungen von Gemischen aus Ameisensäure und Natriumformiat u. a. bei Äquivalent-Verhältnissen von etwa 4 : 1 bekannt. Ähnliche Angaben finden sich in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (1961), Calcium, Teil B, Lieferung 3, System Nr. 28, Seite 982, für Gemische aus Calciumformiat und Ameisensäure und in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (1961), Kupfer, Teil B, Lieferung 2, System-Nr. 60, Seiten 673/674 und Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Erg. Werk, 2. Band, 1. Teil (1975), Seite 15, für saure Kupferformiate.

Weiter sind in J. Am. Chem. Soc., 85, 1963, S. 157 — 159, die Ergebnisse von physikalischen Untersuchungen an festen Systemen aus Ammoniak und Ameisensäure in verschiedenen Äquivalentverhältnissen beschrieben.

Schließlich betrifft die DE-PS 6 55 185 den Einsatz von (Alkali-)Diformiaten in Form von Feststoffen oder stark verdünnten (1%igen) wäßrigen Lösungen zur Konservierung von Substraten, z. B. Grünfütter. Setzt man Feststoffe ein, so ergeben sich mit dem Wassergehalt des Futters konzentrierte Lösungen, die umgepumpt werden und in dieser Form einwirken.

In der DE-PS 3 21 134 sind hingegen mikrobizide Mittel zur Keimfreihaltung beschrieben, die aus einer wäßrigen Lösung von sauren Calciumformiaten mit 70 bis 77% Ameisensäure bestehen und also bis zu mindestens 1 Mol freie Ameisensäure pro Mol $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ enthalten können (Äquivalenzverhältnis 3 : 2).

Bei Einsatz dieser sauren Formiate ist jedoch die zur Konservierung verfügbare Menge an freier Ameisensäure auf maximal 50% des gesamten Formiatanteils (Ionen + freie Säuren) beschränkt. Ein Zusatz weiterer freier Ameisensäure erschien wegen ihrer ungünstigen Eigenschaften (insbesondere Geruch, Korrosion) nicht sinnvoll.

Es wurde nun gefunden, daß man bereits durch Zugabe einer bestimmten, unter der chemisch zur vollen Neutralisation bzw. zur Diformiatbildung erforderlichen Menge bestimmter Basen zu wäßrigen Ameisensäurelösungen den üblen Geruch und die korrodierende Wirkung der Säuren in diesen Präparaten ohne merklichen Verlust der Aktivität der freien Ameisensäure verringern kann. Weiter wurde überraschend gefunden, daß sich Base und Säure unter diesen Bedingungen unter Bildung eines Komplexes kombinieren, der in wäßrigen Lösungen stabil ist. Dieser Komplex hat den weiteren Vorteil, daß er im Verhältnis zur freien Säure einen vernachlässigbaren Verdampfungsverlust zeigt und daher seine Konservierungswirkung auf dem Substrat länger bewahrt. Überraschend ist weiterhin, daß man in den Konservierungs-Präparaten des Standes der Technik (enthaltend saure Formiate bzw. Diformiate) den Gehalt an Ameisensäure erhöhen kann, ohne dadurch den Nachteil des (hohen) Dampfdruckes der freien Ameisensäure in Kauf nehmen zu müssen.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist im Anspruch 1 definiert.

Die erfindungsgemäß verwendeten Präparate können weiterhin eine oder mehrere Carbonsäuren aus der Gruppe gesättigter und ungesättigter aliphatischer Monocarbonsäuren mit 2—8 C-Atomen, vorzugsweise 2—4 C-Atomen, umfassen, wobei Essig-, Propion-, n-Butter-, Isobutter-, n-Valerian-, 2-Methylbutter-, Lävulin-, Sorbin-, Acryl- und Methacrylsäure besonders bevorzugt werden.

Die Metalle der Gruppe I und II des Periodensystems sind vorzugsweise Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium. Obgleich auch Metallionen, wie Kupfer, Strontium und Beryllium, verwendet werden können, können solche Präparate aufgrund der bekannten Toxizität des Kations selbstverständlich nur für bestimmte zusätzliche Zwecke, z. B. für eine zusätzliche fungizide und pestizide Aktivität verwendet werden.

Die Wassermindestmenge in den erfindungsgemäß verwendeten Präparaten hängt von der Löslichkeit der darin enthaltenen Tetraformiate ab. So sind die Calcium- und Magnesiumsalze etwas weniger löslich als die Natrium- und Ammoniumsalze. Die Wasserkonzentration liegt daher erfindungsgemäß zwischen dem zur Bildung einer homogenen Lösung notwendigen Minimum (wenigstens 15 Gew.-%) und dem erfindungsgemäßen Maximum von 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 75 Gew.-% des gesamten Präparates. Die Gewichte der Produkte werden als Massengewicht des verwendeten Produktes berechnet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Präparate können auch Tetraformiate mit unterschiedlichen Kationen enthalten. Obgleich über die Existenz einiger ähnlicher Verbindungen in der Literatur berichtet wurde (siehe oben), gab es bisher keinen Hinweis, daß diese in wäßriger Lösung stabil sind und daß sie im Vergleich zu den freien Säuren eine verbesserte günstige Wirkung zeigen. Das Vorliegen in Lösung ist nunmehr durch Raman-Spektroskopie bestätigt worden.

Das Tetraformiat kann durch Mischen von Ameisensäure mit der berechneten Menge einer Base des gewünschten Kations in einem wäßrigen Medium hergestellt werden. Bei der Herstellung von Ammoniumionen enthaltenden Präparaten kann die Ameisensäure z. B. mit einer konzentrierten wäßrigen Ammoniaklösung gemischt werden. Zur Herstellung von Calciumionen enthaltenden Präparaten kann dagegen ein volles Calciumsalz der Ameisensäure in einer entsprechenden Menge der freien Säure gelöst werden, oder die Ameisensäure kann teilweise durch Kalk neutralisiert oder mit Kalkstein umgesetzt werden.

Das Präparat kann vor der Verwendung hergestellt oder die das Präparat bildenden sauren und basischen Komponenten können getrennt, jedoch gleichzeitig am Anwendungsort zugefügt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Präparate mit einem geeigneten Kation können insbesondere als Konser-

vierungsmittel für Tiernahrung und landwirtschaftliche Nutzpflanzen zur Verhütung eines Wachstums von Schimmel, Bakterien und Fungi verwendet werden. Dies erfolgt durch Aufbringung des Präparates auf das gewünschte Substrat in der nachfolgend beschriebenen Weise.

Die Bezeichnung "Substrat" bedeutet hier Gras, landwirtschaftliche Nutzpflanzen und/oder gemischte Tier-
nahrung und die zu ihrer Herstellung verwendeten Materialien, wie Gerste, Weizen, Hafer, Roggen, Mais, Reis,
Heu, Stroh, konserviertes Grünfütter, getrocknetes Gras, "tick beans", Sojabohnen, Zuckerrohrückstände,
Sonnenblumensamen, Zuckerrohr, Rapssamen, Erdnüsse, Fischmehl, Fleisch- und Knochenmehl, Buchweizens-
preu und Sägespäne. Die erfindungsgemäß verwendeten Präparate eignen sich besonders als Zusätze zu konser-
viertem Grünfütter und Fisch-Silofütter. Auch die Haut von Tieren oder die Umgebung von Tieren kann gegen
Mikroben (einschließlich Viren) konserviert werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Konservierungspräparate können auch andere übliche Zusätze, insbeson-
dere solche mit fungiziden oder bakteriziden Eigenschaften, wie Formalin, Dehydroessigsäure und Bisulfite,
enthalten.

Die zur Konservierung eines Substrates verwendete Menge an Präparat hängt nicht nur vom zu konservie-
renden Substrat sondern auch von den sauren und kationischen Bestandteilen desselben ab. Kupfer, das Nähr-
wert hat und ein bekannter Wachstumsbeschleuniger in Tiernahrung ist, wird in niedrigen Konzentrationen
verwendet. Dagegen können Ammoniumionen enthaltende Präparate ohne schädliche Wirkung in einem weiten
Bereich von Konzentrationen verwendet werden. Die erfindungsgemäß verwendeten Präparate werden bei
Aufbringung als Konservierungsmittel auf ein Substrat zweckmäßig in einer Menge von 0,1 – 5 Gew.-% Tetra-
formiate, bezogen auf das Gewicht des behandelten Substrates, vorzugsweise 0,1 – 2,5 Gew.-% des behandelten
Substrates in Form der Flüssigpräparate eingesetzt. Die flüssigen Präparate können vor, während oder nach der
Ernte oder auf den Pflanzenstand aufgebracht werden.

Die wesentlichen Vorteile der erfindungsgemäß verwendeten Präparate bestehen darin, daß die darin enthal-
tenen Tetraformiate

- a) auf der Haut weniger ätzend und daher erheblich sicherer sind,
- b) gegenüber Metallen weniger korrodieren als die freie Ameisensäure sind,
- c) Farbe und Fett nicht entfernen und somit keine Zerstörung von Anlagen begünstigen,
- d) einen höheren Ameisensäuregehalt als Diformiate, aber trotzdem einen niedrigeren Dampfdruck als die
freie Säure haben und daher die Gefahren für die Umwelt verringern,
- e) weiche Dichtungen und Rohre nicht angreifen und damit die Konstruktion von Anlagen erleichtern,
- f) den üblen Geruch der Ameisensäure verringern und in manchen Fällen ganz eliminieren,
- g) wesentlich aktiver als die neutralen Salze und nur unbedeutend weniger aktiv als die freie Säure sind,
- h) eine größere Löslichkeit in Wasser als die neutralen Salze haben und daher die Formulierung erleichtern,
und
- i) zur Einführung von Kationen mit günstigem Nährwert in die zu konservierenden Substrate verwendet
werden können.

Hierzu kann insbesondere auf folgende Versuchsergebnisse verwiesen werden:

1. Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Ammoniumtetraformiat- und Ameisensäurelösungen

(A) Eine Lösung von 85 Gew./Gew.-% Ammoniumtetraformiat wurde durch Umsetzen von 98 – 100%iger
Ameisensäure (1 Mol, 46 g) mit konzentrierter Ammoniaklösung (12,9 g wäßrige Lösung, die
33 Gew./Gew.-% $\text{NH}_3 = 0,25 \text{ Mol}, 4,25 \text{ g}$ enthält) hergestellt.

(B) Eine Lösung von 75 Gew./Gew.-% Salz wurde durch Verdünnen der Zubereitung (A) oder durch
Umsetzen von 85%iger Ameisensäure (54,1 g, die 46 g – 1 Mol – Ameisensäure enthält) mit konzentrier-
ter wäßriger Ammoniaklösung (12,9 g Lösung mit 33 Gew./Gew.-% $\text{NH}_3 = 0,25 \text{ Mol}, 4,25 \text{ g}$) hergestellt.

(C) Eine Lösung, die 72,5 Gew./Gew.-% Salz enthielt, wurde ebenfalls durch entsprechendes Verdünnen des
Produktes nach Zubereitung (B) hergestellt.

An den obigen Lösungen wurden Messungen hinsichtlich pH-Wert, Flammpunkt, Dampfzusammensetzung
und Verdampfungsverlust durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Physikalische Eigenschaften von Ammoniumtetraformiat- und Ameisensäure-Lösungen

	85 Gew./Gew.-% Ammoniumtetrafor- miat- Lösung (ATF)	85 Gew./Gew.-% Ameisensäure	72,5 Gew./Gew.-% Ammoniumtetra- formiat- Lösung (ATF)	72,5 Gew./Gew.-% Ameisensäure
pH-Wert	2,8	**)	2,9 (2,8***)	**)
Flammpunkt, Pensky-Martens °C	70	68	70	nicht bestimmt
Konzentration im Dampf				
Ammoniak mg/m ³	keines gefunden	—	keines gefunden	
Ameisensäure mg/m ³	764	1 547	649	1 356
Kohlenmonoxid mg/m ³	1 290	4 590	880*)	nicht bestimmt
% Verlust beim Verdampfen (140 Stunden)	5,7	28,0	9,7 (9,7***)	22,8

*) Wert für 75 Gew./Gew.-% Lösung.

**) außerhalb des Meßbereichs.

***) bestimmt für 72,5 Gew./Gew.-% Natriumtetraformiat-Lösung.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

(a) In den gesättigten Dämpfen über den 72,5 Gew./Gew.-% und 85 Gew./Gew.-%-ATF-Lösungen wurde kein Ammoniak festgestellt. Es besteht daher bei normalem Gebrauch der Salze keine Gefahr der Überschreitung der Grenzwerte für Ammoniak (18 mg/m³). Die Konzentration betrug etwa die Hälfte der Menge, die man in den Dämpfen über entsprechend starken Lösungen von Ameisensäure fand. Jede Verminderung an Verlusten trägt dazu bei, Störungen im Betriebsablauf auszuschalten.

(b) Es ist bekannt, daß Ameisensäure in Kohlenmonoxid und Wasser zerfällt. Die Konzentration an Kohlenmonoxid in den gesättigten Dämpfen über der Testlösung wurde daher als Maßstab der Zersetzungsgeschwindigkeit der Säure in der Lösung angesehen. Die Ergebnisse zeigen, daß in den Dämpfen über den 72,5%- und 85%-ATF-Lösungen wesentlich weniger Kohlenmonoxid vorhanden ist als in den Dämpfen über entsprechenden wäßrigen Ameisensäurelösungen. Dieses sind Anzeichen dafür, daß ATF weniger anfällig gegenüber einem Zerfall zu Kohlenmonoxid ist.

2. Dampfdruckmessungen

Es wurde der Dampfdruck von verschiedenen starken wäßrigen Lösungen von Ameisensäure, Natriumtetraformiat und Natriumdiformiat gemessen. Die Lösungen wurden auf den Boden eines Glasrohrs (Isoteniskop) gegeben, das mit einem Arm eines U-Rohrs verbunden war, das Quecksilber enthielt. Der andere Arm des U-Rohrs wurde bei maximalem Vakuum (ca. 1,3 mbar) gehalten. Vor den Messungen wurden gelöste Gase aus den flüssigen Proben entfernt, indem diese unter maximalem Vakuum (ca. 1,3 mbar) erhitzt wurden. Die Proben wurden dann unter Vakuum gekühlt, um zu verhindern, daß sich die Gase wieder darin lösten. Die Probe wurde dann von dem Vakuum getrennt und auf 22°C erwärmt, während der andere Arm des U-Rohrs unter maximalem Vakuum (ca. 1,3 mbar) gehalten wurde. Nach Erreichung des Gleichgewichts wurde die Differenz zwischen den beiden Armen des U-Rohrs mit einem Kathetometer gemessen. Die Ergebnisse sind in dem Diagramm 1 zusammengefaßt und zeigen deutlich, daß innerhalb eines Bereichs von 30 bis 90% Wasserkonzentration:

(1) der Gesamt-Dampfdruck (Ameisensäure + Wasser) von Natriumtetraformiat-Lösungen beträchtlich niedriger ist als der von Ameisensäure-Lösungen;

(2) der Dampfdruck von Natriumtetraformiat-Lösungen und Natriumdiformiat-Lösungen praktisch identisch ist, und zwar trotz der Anwesenheit von zusätzlicher Ameisensäure im ersten Fall.

(Der Dampfdruck von reinem Wasser bei 22°C beträgt 20 mm Hg).

Die obigen Schlußfolgerungen können als klarer Beweis für die Assoziation angesehen werden, die in den wäßrigen Lösungen von Natriumtetraformiat vorliegt.

Patentansprüche

1. Verwendung einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an

a) 15 bis 90 Gew.-% Wasser, bezogen auf die gesamte Lösung, sowie an

b) Ameisensäure und

c) Formiaten des Ammoniums und/oder der Metalle der Gruppen I oder II des Periodensystems

zur Konservierung von Substraten gegen mikrobielle Zersetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Äqui-

- valentverhältnis (Formationen + Ameisensäure): Ammonium- und/oder Metallionen, 4 : 1 beträgt.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallionen Natrium, Kalium, Calcium oder Magnesium sind.
3. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallionen Kupfer, Beryllium oder Strontium sind. 5
4. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung noch mindestens eine Monocarbonsäure aus der Gruppe von Essig-, Propion-, Isobutter-, n-Butter-, n-Valerian-, 2-Methylbutter-, Lävulin-, Sorbin-, Acryl- und Methacrylsäure enthält.
5. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung noch mindestens einen Zusatz aus der Gruppe von Formalin, Dehydroessigsäure und Bisulfit enthält. 10
6. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,1 bis 5 Gew.-% Tetraformiat(e), bezogen auf das Substratgewicht, in Form des flüssigen Präparats verwendet werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

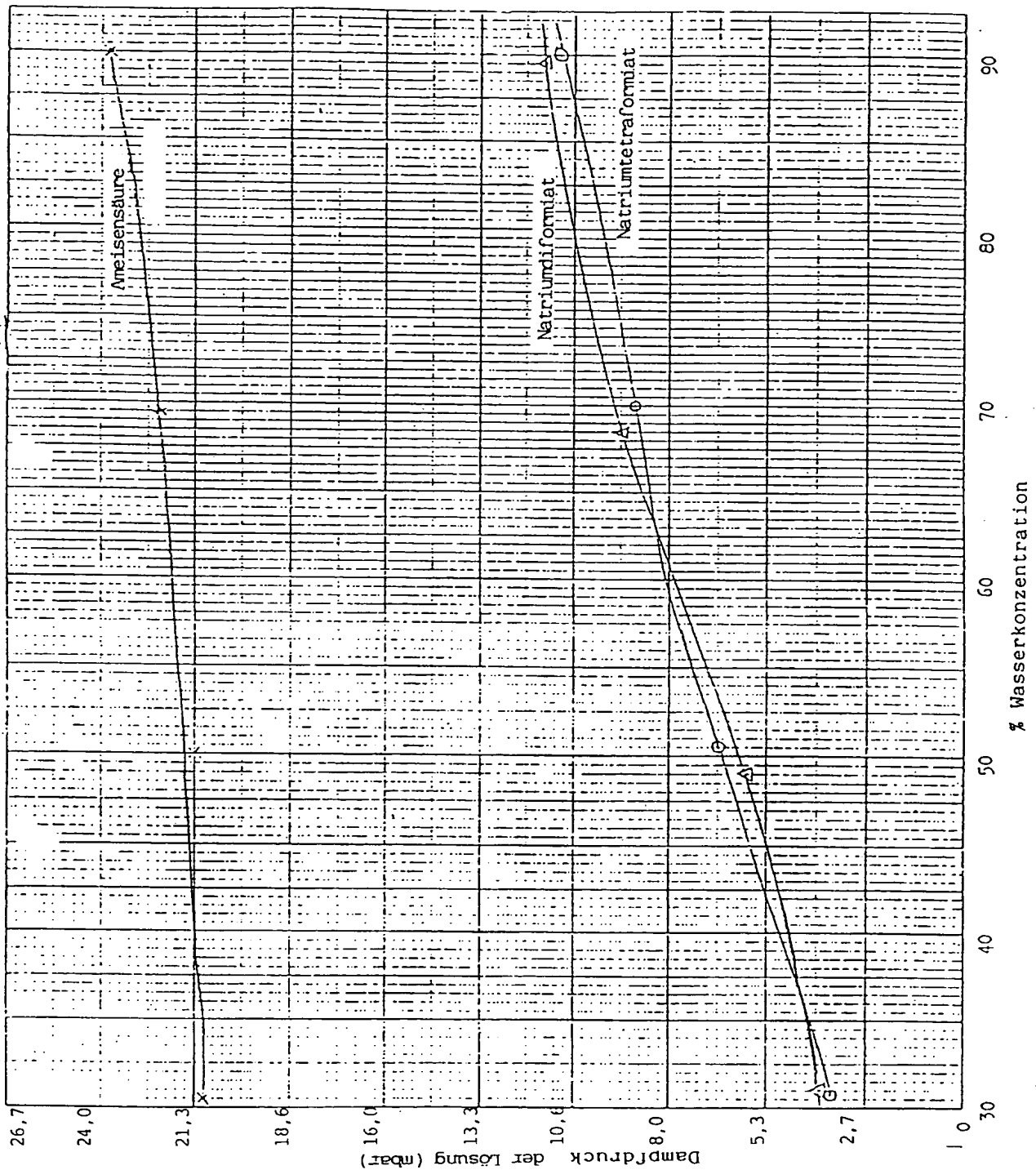


DIAGRAMM 1